



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

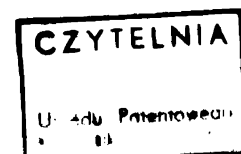
Zgłoszono: 85 12 09 (P. 256720)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 09 21

Opis patentowy opublikowano: 89 08 31

Int. Cl.⁴ C08F 20/56
C08F 2/10



Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Małgorzata Kałędkowska, Krystyna Ponikowska-Pajor,
Stanisław Kudła, Wanda Powierza, Genowefa Chmura,
Andrzej Bachowski, Bronisław Musiał, Zbigniew Tomik,
Aleksander Zebrzowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania proszkowych polimerów i kopolimerów akryloamidu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów akryloamidu w postaci suchego proszku lub granulatu. Polimery i kopolimery akryloamidu znajdują szerokie zastosowanie jako środki zagęszczające i retencyjne, flokulanty do oczyszczania wód, środki dyspergujące do stabilizacji emulsji i zawiesin oraz w innych dziedzinach techniki. Najszersze zastosowanie znajdują produkty w postaci proszków łatwo rozpuszczalnych w wodzie. Stosowanie poliakryloamidu i jego kopolimerów w postaci wodnych roztworów jest uciążliwe, z powodu wysokich lepkości i dużego rozcieńczenia.

Znany jest sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów akryloamidu polegający na polimeryzacji wodnych roztworów, zawierających 6-9% wagowych akryloamidu. Reakcję prowadzi się w obecności inicjatorów redoksowych, w temperaturze 303–323 K przy pH = 7-9. Produkt stanowiący ciecz w wysokiej lepkości, przerobiony zostaje do suchego proszku przez wytrącanie acetonem lub metanolem i wysuszenie pod próżnią. Proces ten jest jednak bardzo uciążliwy i wymaga stosowania bardzo dużych ilości rozpuszczalników, co znacznie podraża koszty tej operacji. Stąd też problem ten usiłuje się rozwiązać na drodze polimeryzacji akryloamidu w innych rozpuszczalnikach, lub mieszaninach wodno-alkoholowych. W tych warunkach tworzący się polimer wypada z roztworu, a uzyskanie suchego proszku wymaga już tylko prostych operacji sączenia i suszenia pod próżnią.

I tak np. w opisie patentowym radzieckim nr 189 758, St. Zjedn. Ameryki nr 2 486 191, brytyjskim nr 1 102 708 i japońskim nr 7 591 (1960) i nr 76 190 (1975) zaleca się prowadzenie polimeryzacji akryloamidu w środowisku alkoholowo-wodnym, zaś w opisach patentowych japońskich nr 48 903 (1972), 102 678 (1975) i 33 183 (1976) i w zgłoszeniu patentowym RFN nr 2 403 629 w roztworze acetonowo-wodnym. Według opisów patentowych W. Brytanii nr 1 160 843, St. Zjedn. Ameryki nr 3 849 361, Rumunii nr 51 095 oraz zgłoszenia patentowego francuskiego nr 2 777 106 korzystne jest prowadzenie polimeryzacji akryloamidu w emulsjach olejowo-wodnych, np. typu

woda-olej parafinowy, benzyna lakowa lub inne węglowodory, zaś w zgłoszeniach patentowych — japońskim nr 135 195 (1975) oraz RFN nr 2455 036 oraz w opisie patentowym francuskim nr 2 140 116 zaleca się stosowanie emulsji woda-toluen, woda-cykloheksan i woda-czterochloroetylen.

Cytowane wyżej liczne rozwiązania nie są jednak zadowalające. Jak wykazały bowiem badania Gromowa i współpracowników /Wysokomol. Sojedin. 49, Nr 7, 1444 (1967)/, wzrost stężenia alkoholu w mieszaninach alkoholowo-wodnych wpływa na znaczne zmniejszenie szybkości polimeryzacji akryloamidu, a zwłaszcza na obniżenie masy cząsteczkowej produktu. Efekt ten występuje nawet przy niewielkich dodatkach alkoholu, nie powodujących wypadania tworzącego się polimeru z roztworu i tłumaczony jest udziałem alkoholu w reakcji przenoszenia łańcucha. Podstawową wadą wszystkich procesów polegających na polimeryzacji akryloamidu w mieszaninach wodno-alkoholowych lub wodno-acetonowych oraz w emulsjach, jest konieczność stosowania znacznych ilości rozpuszczalników i środków pomocniczych, których regeneracja jest bardzo uciążliwa i kosztowna.

W polskich opisach patentowych nr 101 002 i 102 705 prowadzi się polimeryzację wodnych roztworów monomerów akrylowych na podłożu stałego, drobno sproszkowanego nośnika lub na taśmie przenośnika taśmowego, przy czym otrzymuje się polimery w postaci żeli, wymagających następnie wysuszenia, a w drugim przypadku także wstępnego rozdrobnienia, co wymaga dodatkowych kosztów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór, zawierający 5-50% wagowych akryloamidu, 0-5% wagowych monomeru zdolnego do reakcji kopolimeryzacji z akryloamidem, 0-20% wagowych NaOH lub innego związku zdolnego do reakcji z grupami amidowymi akryloamidu, oraz 0,01-1% wagowy inicjatora polimeryzacji monomerów winylowych, ewentualnie wstępnie spolimeryzowaną masę wprowadza się na ruchomy nośnik ciepła, stanowiący suchy i rozdrobniony polimer lub kopolimer akryloamidu otrzymany w poprzedniej szarży. Nośnik utrzymywany jest w temperaturze 373-453 K, korzystnie 393-433 K. Sposób ten umożliwia równocześnie prowadzenie reakcji grup amidowych z innymi związkami, takimi jak np. wodorotlenek sodu, w celu wprowadzenia grup karboksylowych do łańcucha polimeru. Jako inicjatory polimeryzacji monomerów winylowych stosuje się nadsiarczan amonu, nadutlenek benzoilu oraz α , α -azoizobutyronitryl.

Przykład I. Do mieszalnika zetowego o pojemności 4 dm³, ogrzewanego parą o ciśnieniu 0,4 MPa wprowadzono 500 g sproszkowanego kopolimeru akryloamidu z N,N'-metylenodwuakryloamidem, o nazwie handlowej Akrygel TWO i mieszając ogrzewano do temperatury 413 K. Następnie sporządzono roztwór zawierający 34% wagowe akryloamidu, 0,15% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu 5,7% wagowych NaOH i 0,06% wagowych nadsiarczanu amonu. Po rozpoczęciu polimeryzacji produkt w postaci gęstej ciągliwej masy, ogrzanej ciepłem reakcji do temperatury 323 K wprowadzono stopniowo, z szybkością około 500 g/h · kg nośnika do mieszalnika zetowego. Łącznie wprowadzono 650 g polimeryzującego roztworu. W zetknięciu ze sproszkowanym kopolimerem, ogrzanym do temperatury 408-413 K i znajdującym się w ciągłym ruchu roztwór zestala się i pęcznieje, przechodząc następnie w kruche, rozpadające się grudki. Reakcji towarzyszy wydzielanie się amoniaku. Łącznie otrzymano 760 g produktu o uziarnieniu 2-4 mm o liczbie jodowej 1,3 g J₂/100 g próbki i zdolności pęcznienia 189 g H₂O/g.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I do mieszalnika zetowego zawierającego 500 g sproszkowanego poliakryloamidu, ogrzanego do 373°C wkraplano roztwór zawierający 35% wagowych akryloamidu 4,8% wagowych NaOH i 0,06% wagowych nadsiarczanu amonu, z szybkością około 600 g/h · kg nośnika. Wprowadzono łącznie 500 g roztworu. Wprowadzany roztwór ulegał natychmiastowej polimeryzacji, tworząc na powierzchni nośnika pęczniące krople, rozpadające się w czasie dalszego wysychania i mieszania na ziarnie o granulacji 1-2 mm. Łącznie otrzymano około 700 g produktu o liczbie jodowej 0,95 g J₂/100 g próbki, co wskazuje na prawie całkowite przereagowanie monomeru.

Przykład III. Do mieszalnika zetowego jak w przykładzie I wprowadzono 500 g sproszkowanego Akrygelu TWO i mieszając ogrzewano do temperatury 453°C. Następnie wkraplano roztwór zawierający 50% wagowych akryloamidu, 5% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu, 20% wagowych NaOH i 1% wagowy nadsiarczanu amonu. Monomer wkraplano z szyb-

kością 800 g/h · kg nośnika, wprowadzając łącznie 1600 g surowca. Wprowadzany monomer ulegał w zetknięciu z gorącym nośnikiem prawie natychmiastowej polimeryzacji, a tworzące się grudki polimeru ulegały skurczeniu wskutek wydzielającej się gwałtownie pary i ciągłego mieszania. Uzyskano 1650 g polimeru o uziarnieniu 2–5 mm, liczbie jodowej 0,98 g J₂/100 g i zdolności wchłaniania wody 180 g H₂O/g.

Przykład IV. Do mieszalnika zetowego jak w przykładzie I wprowadzano 500 g sproszkowanego kopolimeru akryloamidu i N,N'-metylenodwuakryloamidu i ogrzewano do temperatury 373 K przy ciągłym mieszaniu. Na ruchomy, gorący nośnik wkraplano roztwór zawierający 5% wagowych akryloamidu, 1% wagowy glikolu etylenowego, 0,01% wagowego N, N'-metylenodwuakryloamidu, 0,01% wagowego nadsiarczuanu amonu, z szybkością 400 g/h · kg nośnika. Wprowadzono 1200 g monomeru. Podobnie jak w poprzednich przykładach zachodziła na gorącym nośniku prawie natychmiastowa polimeryzacja, a polimer ulegał spęcznieniu, wysuszeniu i rozkruszeniu na ziarno 2–4 mm. Otrzymano łącznie około 600 g produktu o liczbie jodowej 1,2 g J₂/100 g próbki i zdolności pęcznienia 120 g H₂O/g.

Przykład V. Do mieszalnika zetowego wprowadzano około 500 g kopolimeru akryloamidu i N, N'-metylenodwuakryloamidu, hydrolizowanego glikolem dwuetylenowym, w postaci proszku i ogrzewano do temperatury 403 K. Następnie wkraplano 1000 g roztworu zawierającego 25% wagowych akryloamidu, 0,6% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu, 10% wagowych akryloamidu, 10% wagowych glikolu dwuetylenowego i 0,1% wagowego nadsiarczuanu amonu z szybkością 0,4 kg/h · kg nośnika. Proces polimeryzacji zachodził prawie natychmiast, polimer pod wpływem wydzielającej się pary i mieszania pęczniał i kurczył się dając proszek o uziarnieniu 2–5 mm. Otrzymano 825 g polimeru, którego liczba jodowa wynosiła 1,5 g J₂/100 g, zdolność pęcznienia 150 g H₂O/g.

Przykład VI. Do mieszalnika zetowego jak w przykładzie I wprowadzono 500 g kopolimeru akryloamidu otrzymanego zgodnie z przykładem I i ogrzewano do temperatury 413 K. Następnie przy ciągłym mieszaniu wkraplano 1500 g roztworu zawierającego 25% wagowych akryloamidu, 0,5% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu, 7% wagowych Ca(OH)₂ i 0,2% wagowego nadsiarczuanu amonu z szybkością 0,4 kg/h · kg nośnika. Otrzymano 950 g polimeru o uziarnieniu 2–5 mm, liczbie jodowej 2,3 g J₂/100 g i zdolności pęcznienia 145 g H₂O/g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania proszkowych polimerów i kopolimerów akryloamidu, polegający na polimeryzacji wodnych roztworów monomerów, prowadzonej na podłożu suchego, rozdrobnionego nośnika, w obecności inicjatorów polimeryzacji oraz na wysuszeniu produktu, **znamienny tym**, że wodny roztwór, zawierający 5-50% wagowych akryloamidu, 0-5% wagowych monomeru zdolnego do reakcji kopolimeryzacji z akryloamidem, 0-20% wagowych NaOH lub innego związku zdolnego do reakcji z grupami amidowymi akryloamidu, oraz 0,01-1% wagowy inicjatora polimeryzacji monomerów winylowych, ewentualnie wstępnie spolimeryzowaną masę wprowadza się na ruchomy nośnik ciepła, stanowiący suchy i rozdrobniony polimer lub kopolimer akryloamidu, otrzymany w poprzedniej szarży, przy czym nośnik ten utrzymywany jest w temperaturze 373–453 K, korzystnie 393–433 K.